

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: 87401966.4

⑤ Int. Cl.⁴: **C 08 G 61/00**
H 01 B 1/12

⑳ Date de dépôt: 02.09.87

③① Priorité: 03.09.86 FR 8612383

④③ Date de publication de la demande:
09.03.88 Bulletin 88/10

⑥④ Etats contractants désignés: DE GB

⑦① Demandeur: **ETAT FRANCAIS** représenté par le Ministre
des PTT (Centre National d'Etudes des
Télécommunications)
38-40 rue du Général Leclerc
F-92131 Issy-les-Moulineaux (FR)

UNIVERSITE DE RENNES I
2, rue du Thabor
F-35000 Rennes (FR)

⑦② Inventeur: **Froyer, Gérard**
Rue du Rusquet Brelevenez
F-22300 Lannion (FR)

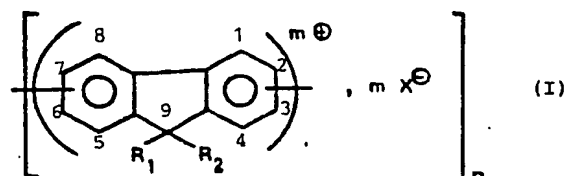
Pelous, Yvan
22, Résidence Duroux
F-22300 Lannion (FR)

Sarrazin, Jean
22, rue Hyl
F-35510 Cesson Sevigne (FR)

⑦④ Mandataire: **Ahner, Francis et al**
CABINET REGIMBEAU 26, avenue Kléber
F-75116 Paris (FR)

⑥④ Polyfluorènes 9,9'-disubstitués, leur procédé de préparation et leurs applications en électro-optique et électrochimie.

⑥⑦ La présente invention concerne des polyfluorènes 9,9'-disubstitués de formule générale I :



où R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alcoyle, aryle ou aralcoyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, ou bien, R₁ et R₂ forment ensemble un radical benzylidène ou un cycle dioxolanne.

X représente un anion du type fluoroborate, hexafluorophosphate, ou perchlorate.

n représente le degré de polymérisation.

m représente le degré d'oxydation du polymère, et 0 ≤ m < 1.

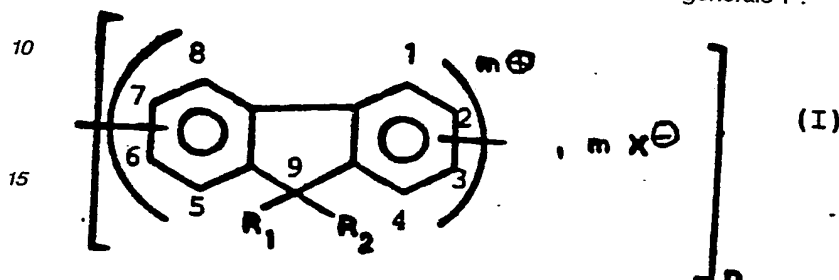
Elle concerne également leur procédé de préparation et les applications de ces polyfluorènes notamment en électro-optique et comme modificateur chimique d'électrodes métalliques.

Description

POLYFLUORENES 9,9'-DISUBSTITUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS EN ELECTRO-OPTIQUE ET ELECTROCHIMIE.

La présente invention concerne des polyfluorènes disubstitués, leur procédé de préparation et les applications de ces polyfluorènes en électro-optique et comme modificateur chimique d'électrodes métalliques.

Les polyfluorènes selon l'invention ont pour formule générale I :



où R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alcoyle, aryle ou aralcoyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, ou bien

R₁ et R₂ forment ensemble un radical benzylidène ou un cycle dioxolanne,

X représente un anion du type fluoroborate, hexafluorophosphate, ou perchlorate,

n représente le degré de polymérisation,

m représente le degré d'oxydation du polymère, et $0 \leq m < 1$.

Il est connu de préparer le polyfluorène dans lequel R₁ et R₂ représentent l'hydrogène par oxydation électro-chimique du fluorène. (J. RAULT-BERTHELOT, J. SIMONET, J. Electro. Anal. Chem. 182, 187 (1985)).

L'élaboration de matériaux électrochromes polychromes, nécessite que ces matériaux possèdent au moins trois états d'oxydation différents.

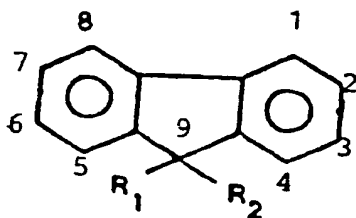
Le polyfluorène simple (R₁ et R₂ représentant H) ne présente que deux états d'oxydation, l'état neutre et l'état dopé p, le troisième état (dopage n) étant empêché par la réduction des protons du carbone 9. Cependant, certains dérivés de cette famille, substitués en position 9 présentent trois états d'oxydation et sont susceptibles de posséder le caractère polychrome.

De plus, pour des substituants R₁ et R₂ différents, le carbone 9, asymétrique, confère au polymère des propriétés non linéaires.

L'invention concerne en particulier les polyfluorènes de formule I pour lesquels R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent -CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅, -(CH₂)_p-C₆H₅, p étant un entier allant de 1 à 4, ou R₁ et R₂ forment ensemble un radical benzylidène = CH-C₆H₅.

Parmi ces composés, sont particulièrement préférés les polyfluorènes de formule I où R₁ et R₂ représentent -CH₃, ou R₁ représente CH₃ et R₂ représente un radical benzyle, ou encore R₁ et R₂ forment ensemble un radical benzylidène.

La présente invention concerne également un procédé de préparation des polyfluorènes selon l'invention, caractérisé en ce que l'on réalise l'électropolymérisation, par oxydation électrochimique en régime potentiostatique ou en intensiostatique, d'au moins un monomère du type



où R₁ et R₂ ont les mêmes significations que précédemment.

Selon l'invention, on réalise l'électropolymérisation à l'aide d'une cellule électrolytique comportant une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode.

Quel que soit le mode d'électropolymérisation choisi, intensiostatique ou potentiostatique, il est nécessaire de limiter la tension à des potentiels inférieurs à des valeurs provoquant des réactions secondaires comme une réticulation du polymère.

Ainsi, en régime potentiostatique en particulier, on réalise l'électropolymérisation dans une fourchette de

tension allant d'environ + 1,3 à + 1,5 V par rapport à l'électrode de référence.

Bien que d'autres électrodes de référence puissent être utilisées, on choisit de préférence le système Ag/Ag+ 0,1 M comme électrode de référence ; on prévoit alors un pont comportant le même électrolyte que celui de la solution d'électropolymérisation.

Comme électrode de travail, c'est-à-dire électrode où se dépose le polyfluorène, on peut choisir tout support conducteur non corrodable à la tension d'électropolymérisation, et notamment toute électrode réalisée à partir de platine poli, de carbone vitreux, de graphite ou de verre recouvert d'un oxyde conducteur, comme In_2O_3 ou SnO_2 , ou de verre recouvert d'un oxyde mixte conducteur l'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO), par exemple.

Comme matériau pour la contre-électrode, on peut choisir en particulier du platine, du carbone vitreux, ou de l'acier inoxydable.

Il peut s'agir en particulier d'une grille en platine, d'une plaque en carbone vitreux ou de tige d'acier inoxydable.

Selon l'invention, l'électropolymérisation est réalisée en présence d'un sel de fond, anhydre, constitué par un cation ammonium quaternaire ou de métal alcalin et d'un anion non oxydable au potentiel d'électropolymérisation. La nature de ce sel de fond ou électrolyte est déterminante dans la mesure où son anion contribue au dopage du polyfluorène. Cet anion peut être en partie choisi parmi BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- .

De préférence, la concentration de l'électrolyte, nécessairement sec, peut être comprise entre 0,1 M et 1 M.

Comme solvant pour réaliser l'électropolymérisation, on peut choisir tout solvant suffisamment conducteur et non oxydable au potentiel d'électropolymérisation. Selon l'invention, on peut choisir notamment l'acétonitrile, le nitrométhane, le benzonitrile, ou le chlorure de méthylène.

Afin de garantir le caractère anhydre de l'électrolyte, on peut réaliser l'électropolymérisation en présence d'alumine activée.

De même, afin de garantir le bon déroulement de l'électropolymérisation, il peut être nécessaire de réaliser l'électropolymérisation en atmosphère neutre, c'est-à-dire que l'on balaye la cellule électrolytique par un gaz neutre et sec, notamment l'argon.

Enfin, l'électropolymérisation est menée dans des conditions optimales pour des concentrations en monomères comprises entre environ $5 \cdot 10^{-2}$ M et $5 \cdot 10^{-1}$ M.

Les polymères obtenus sont des composés insolubles, et infusibles. Déposés en couche mince, ils forment des films de couleurs déterminées et variables selon leur état d'oxydation. En couches épaisses, ces composés sont friables, de couleur marron foncé à noir.

Pour réaliser des polyfluorènes non dopés, c'est-à-dire des polyfluorènes pour lesquels m est sensiblement égal à 0, il peut être nécessaire, après la mise en oeuvre du procédé selon l'invention qui mène à des polymères dopés, de mener en outre étape supplémentaire de réduction indirecte.

Il est également possible de réaliser selon l'invention une électrocopolymérisation. Les copolymères préférés sont ceux qui se fixent facilement sur les électrodes de verre, conductrices semi-transparentes, comme le polyfluorène.

La présente invention concerne également les applications de polymères selon l'invention en électro-optique et comme modificateurs chimiques d'électrodes métalliques.

On peut les utiliser notamment à titre de transducteurs électro-optiques dans des cellules électrochromes. Pour cette application, à titre de transducteurs électro-optiques, il est nécessaire que les polymères possèdent trois états d'oxydation différents et stables.

Dans ce cas, on a pu réaliser des polyfluorènes ayant des temps de commutation entre les états inférieurs à 40 ms, et une conductivité des états dopés n ou p supérieure ou égale à $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Quelle que soit la nature des substituants R_1 et R_2 , les polyfluorènes selon l'invention peuvent être utilisés à titre de modificateurs chimiques d'électrodes métalliques.

Une fois que le film de polyfluorène est déposé sur l'électrode de travail, on utilise cette électrode dans d'autres réactions électrochimiques, les espèces chimiques diffusant à travers le film de polyfluorène avant d'être électrochimiquement transformées au contact de l'électrode métallique.

De plus, les polyfluorènes comportant deux substituants différents en position 9, sont particulièrement adaptés à la réalisation de dispositifs optiques destinés à l'optique non linéaire.

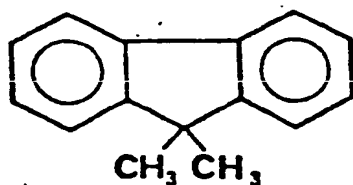
D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples ci-après et sur les dessins annexés.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les résultats de la voltampérométrie pour trois des polyfluorènes selon l'invention. La figure 4 représente les spectres IR (pastilles KBr) du monomère diméthylé (a) ainsi que des polymères dopés PF_6^- (b), BF_4^- (c) et non dopés ($m \approx 0$) (d).

EXEMPLE 1 :

POLY(9,9'-DIMETHYLFLUORENE) :

La synthèse du monomère 9,9'-diméthylfluorène



10 a été réalisée selon la technique écrite par R.G. HARVEY et al. (J.O.C. 1976 41 (16) page 2706). Il s'agit d'une déprotonation du fluorène par le butyl-lithium suivie d'une réaction avec l'iodure ou le bromure de méthyle. On a alors réalisé la polymérisation de ces monomères avec comme sel de fond Bu₄N⁺BF₄⁻ 0,2 M dans l'acétonitrile. Le potentiel d'oxydation du monomère est de 1 330 mV par rapport à Ag/Ag⁺NO₃⁻ 0,1 M dans CH₃CN.

15 Le rendement de polymérisation, c'est à dire le nombre de monomères polymérisés déposés par rapport au nombre de monomères oxydés lors de la réaction est de l'ordre de 10 à 30 %. Les oligomères passent en partie en solution.

20 Le comportement électrochimique du polymère obtenu étudié dans BU₄NBF₄ 0,2 M CH₃CN est représenté à la figure 1.

On a réalisé l'électropolymérisation sur un support métallique et sur un verre semi-transparent.

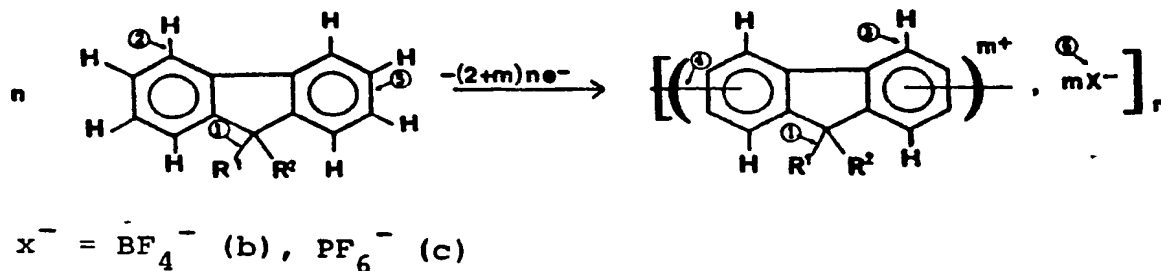
Le polymère est stable à l'air et conserve à l'air ses propriétés électrochromes. Ce polymère est stable environ 5 minutes à son potentiel d'oxydation ou de réduction.

25 La densité du polymère, mesurée par la méthode de flottation dans un mélange de chloroforme et d'acétate d'éthyle à 25°C est d'environ 1,4 ± 0,5.

La figure 4, comme indiqué ci-dessus, représente les spectres IR (KBr en pastille) pour le monomère et des polymères dopés ou non.

30 Le polymère non dopé a été obtenu par réduction indirecte d'un polymère dopé (ici par BF₄⁻) par le radical anion de chloranil, dans une solution à 10⁻¹ M de tétrabutyl ammonium tétrafluoroborate dans le diméthyl formamide.

Les numéros de liaisons apparaissant sur les spectres sont indiqués sur le schéma suivant qui représente le fluorène avant et après polymérisation.

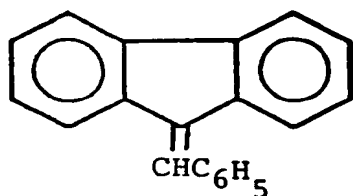


45 Par microanalyse et analyses par chronocoulométries et voltaampérométrie cycliques, on a pu déterminer que le polymère a un degré d'oxydation maximum d'un électron par motif monomère. A la formation, le degré d'oxydation du polymère est d'environ un électron pour trois à quatre motifs.

50 EXEMPLE 2:

POLY (BENZALFLUORENE)

Le benzalfluorène de formule



65 est synthétisé selon la technique décrite par Y. SPRINZAK (Jour.Amer. Chem. Soc. 1956 79 p 466), par condensation du fluorène et du benzaldéhyde.

L'électropolymérisation a été réalisée dans CH_3CN , CH_2Cl_2 , dans le carbonate de propylène, le potentiel d'oxydation du monomère est de 1 225 mV.

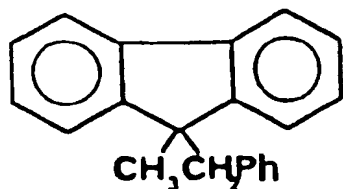
Pour la synthèse du polyfluorène dans CH_3CN , avec pour électrolyte Bu_4NBF_4 0,2 M dans CH_3CN , le taux de polymère déposé est de l'ordre de 10 %.

La figure 2 représente le comportement électrochimique du polymère, étudié dans BuN_4NBF_4 0,2 M, CH_3CN .

EXEMPLE 3 :

POLY(9-METHYL,9'-BENZYLFLUORENE)

La synthèse du 9-méthyl, 9'-benzylfluorène de formule :



est réalisée de la même façon que la synthèse du diméthylfluorène, en présence de chlorure de benzoyle.

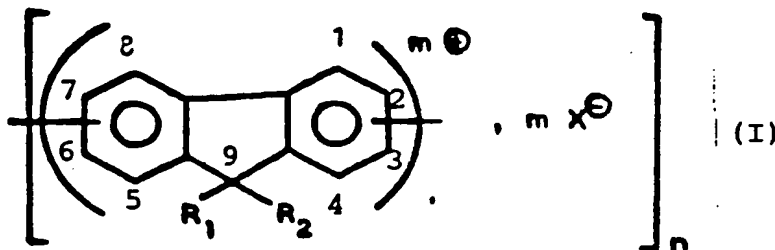
Le potentiel d'oxydation du monomère est de 1 320 mV.

On a réalisé la polymérisation dans CH_3CN ou le taux de formation est de l'ordre de 10 %, dans CH_2Cl_2 et dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 50-50.

Le comportement électrochimique du polymère étudié dans BuNBF_4 0,2 M CH_3CN est représenté à la figure 3.

Revendications

1. Polyfluorène de formule générale (I) :



où R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alcoyle, aryle ou aralcoyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, ou bien

R_1 et R_2 forment ensemble un radical benzylidène ou un cycle dioxolanne,

X représente un anion du type fluoroborate, hexafluorophosphate, ou perchlorate,

n représente le degré de polymérisation,

m représente le degré d'oxydation du polymère, et $0 \leq m < 1$.

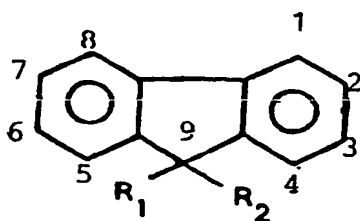
2. Polyfluorène selon la revendication 1, caractérisé en ce que m a une valeur environ égale à 0,25.

3. Polyfluorène selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_p-\text{C}_6\text{H}_5$, p étant un entier allant de 1 à 4, ou R_1 et R_2 forment ensemble un radical benzylidène $= \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

4. Polyfluorène selon l'une des revendications 1 à 3 où R_1 représente $-\text{CH}_3$ et R_2 représente $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, ou R_1 et R_2 forment ensemble un radical benzylidène $= \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

5. Polyfluorène selon l'une des revendications 1 à 4, où m est sensiblement égal à 0.

6. Procédé de préparation de polyfluorène selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on réalise l'électropolymérisation par oxydation électrochimique, en régime potentiostatique ou intensiostatique d'au moins un monomère du type



où R_1 et R_2 ont les mêmes significations que dans la formule I.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on réalise l'électropolymérisation à l'aide d'une cellule électrolytique comportant une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode, dans une fourchette de tension allant d'environ + 1,3 à + 1,5 V par rapport à l'électrode de référence.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'on choisit le système Ag/Ag+ 0,1 M pour l'électrode de référence.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'électrode de travail est réalisée à partir d'un support conducteur non corrodable à la tension d'électropolymérisation, notamment à partir de platine poli carbone vitreux, graphite, verre recouvert d'un oxyde conducteur ou d'un oxyde mixte conducteur.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la contre électrode est réalisée en platine, en carbone vitreux, ou en acier inoxydable.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que la contre électrode consiste en une grille de platine, une plaque de carbone vitreux ou une tige d'acier inoxydable.

12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que l'électropolymérisation est réalisée en présence d'un sel de fond anhydre constitué par un cation ammonium quaternaire ou de métal alcalin et un anion non oxydable au potentiel d'électropolymérisation à une concentration comprise entre 0,1 M et 1 M.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que l'anion du sel de fond est choisi parmi BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- .

14. Procédé selon l'une des revendications 6 à 13, caractérisé en ce que le sel de fond est Bu_4NBF_4 .

15. Procédé selon l'une des revendications 6 à 14, caractérisé en ce que l'électropolymérisation est réalisée en présence d'un solvant suffisamment conducteur et non oxydable au potentiel d'électropolymérisation, notamment l'acétonitrile, le nitrométhane, le benzonitrile, ou le chlorure de méthylène.

16. Procédé selon l'une des revendications 6 à 15, caractérisé en ce que l'électropolymérisation est menée à une concentration en monomères comprise entre environ $5 \cdot 10^{-2}$ M et $5 \cdot 10^{-1}$ M.

17. Procédé selon l'une des revendications 6 à 16, caractérisé en ce que l'électropolymérisation a lieu en présence d'alumine activée.

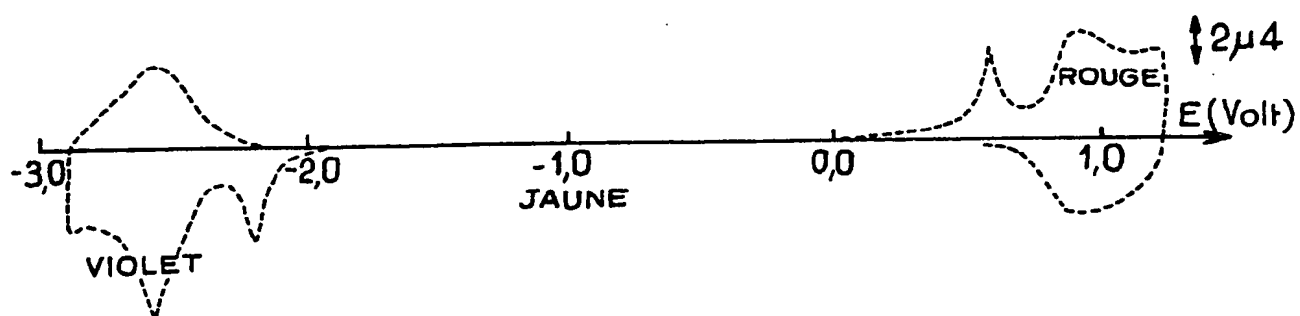
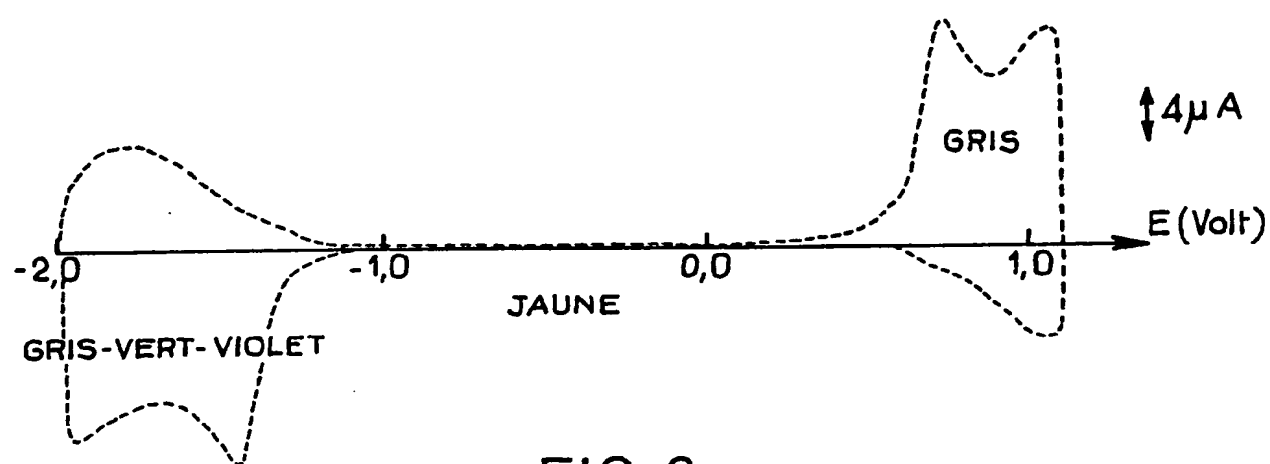
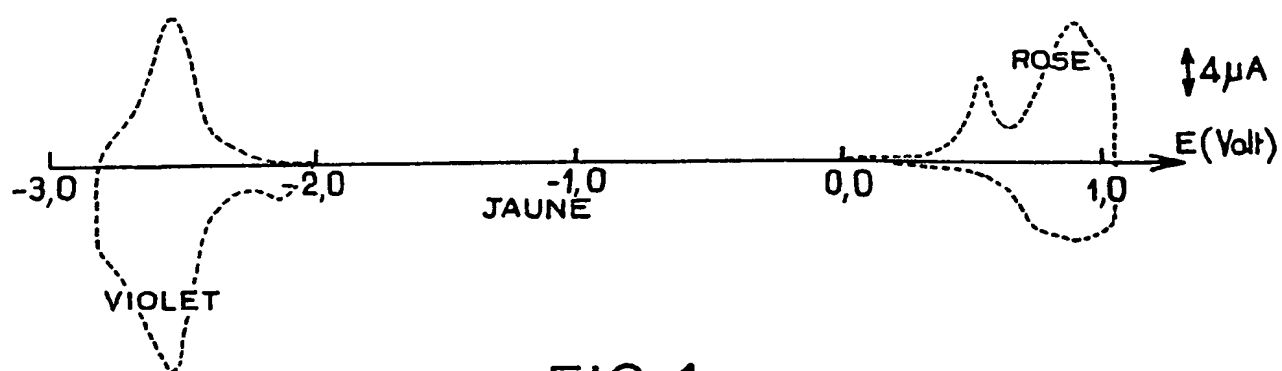
18. Procédé selon l'une des revendications 6 à 17, caractérisé en ce que la cellule électrolytique est balayée par un gaz neutre et sec, notamment l'argon sec pendant l'électropolymérisation.

19. Procédé selon l'une des revendications 6 à 18, caractérisé en ce que l'on réalise en outre la réduction indirecte du polyfluorène obtenu par électropolymérisation en vue d'obtenir un polyfluorène où m est sensiblement égal à 0.

20. Application des polyfluorènes selon les revendications 1 à 5, à titre de modificateur chimique d'électrode.

21. Application des polyfluorènes selon les revendications 1 à 5, notamment les polyfluorènes où R_1 et R_2 sont différents, à titre de transducteurs électro-optiques, notamment pour la réalisation de cellules électrochromes.

0259229



0259229

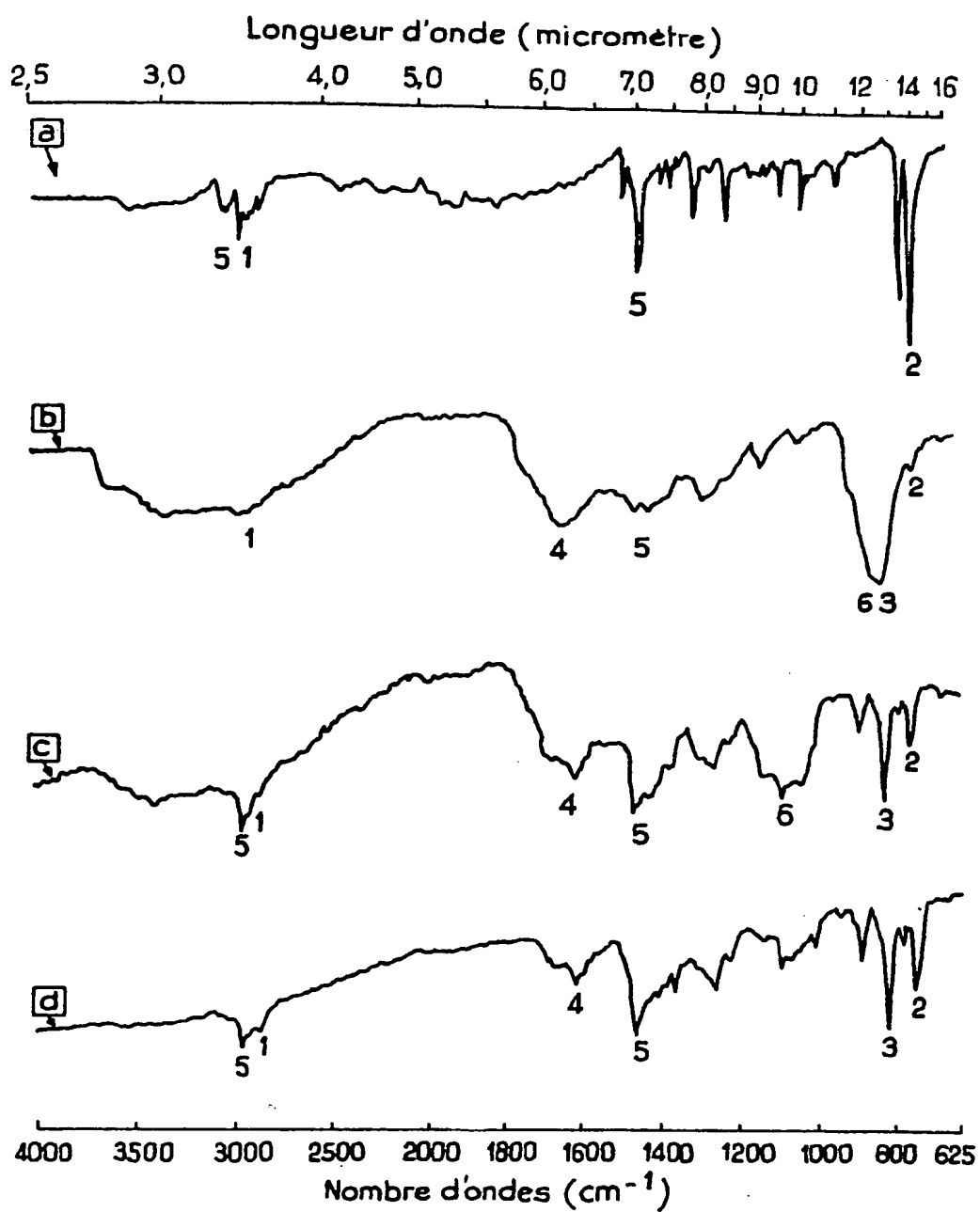


FIG. 4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 40 1966

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 177, no. 8, août 1976, pages 2221-2233, Heidelberg, DE; D. BRAUN et al.: "Stabile Polykohlenstoffradikale, 4 - über Polyradikale vom 9-Aryl-9-fluorenyl-Typ" -----		C 08 G 61/00 H 01 B 1/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 08 G H 01 B
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-10-1987	Examineur STIENON P.M.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

THIS PAGE BLANK (USPTO)